# Beitrag zur Kenntnis farbiger Methylmerkaptoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der Universität Marburg

vorgelegt von

Hermann Wilhelm Leyerzapf

aus Giessen

Marburg 1935

---

Druckerei W.May

Köln, Trajanstr. 39 Tel. 9 47 02

Als Dissertation angenommen am 12.VII.1933.

Berichterstatter: Prof.Dr.K. B r a n d

Tag der mündlichen Prüfung: 12. VII.1933

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

---

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern
und Geschwistern
gewidmet.

---

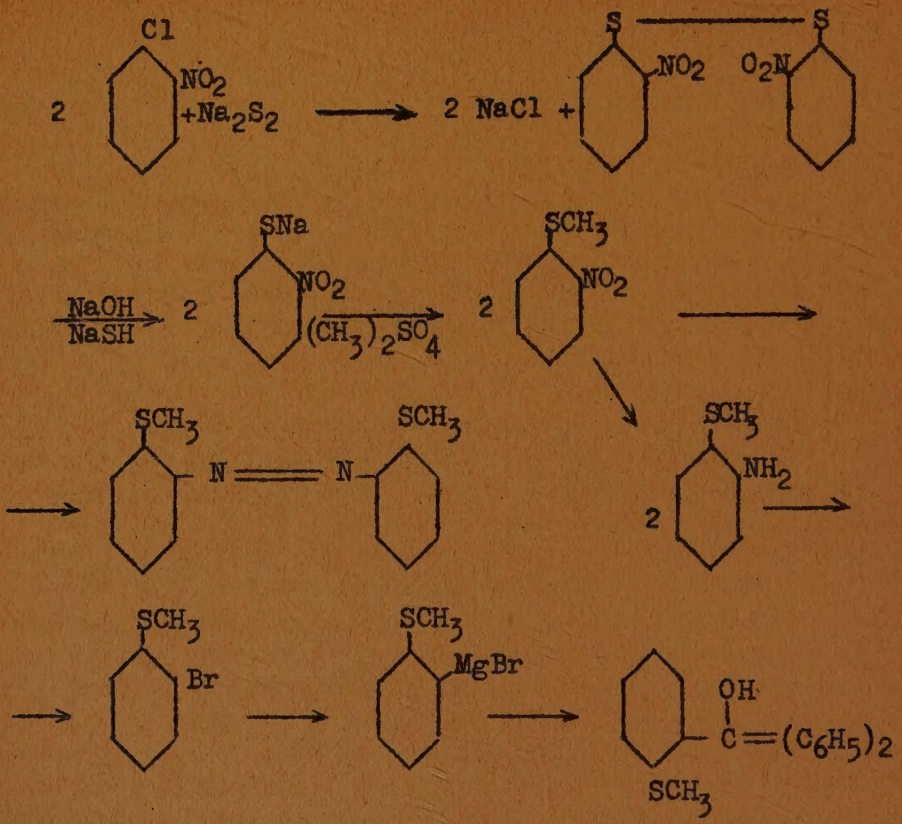
Für die Aufklärung der Natur farbiger Salze von aromatischen Azoverbindungen und Triphenylkarbinolen haben sich die von Brand[1] und von Brand und dessen Mitarbeitern[2] dargestellten Alkylmerkapto-azobenzole und Alkylmerkapto-triphenylkarbinole als brauchbar und wichtig erwiesen. Bisher konnten von Brand und dessen Mitarbeitern nur solche Methylmerkaptoabkömmlinge des Azobenzols und Triphenylkarbinols dargestellt und untersucht werden, deren Alkylmerkaptogruppen in o- oder p-Stellung zur Azo- und zur Karbinolgruppe stehen. Das hat seinen Grund darin, daß die Ausgangsstoffe für diese Verbindungen, die o- und p-Nitro-alkylphenylsulfide, im Gegensatz zu den entsprechenden m-Verbindungen, durch einfache Substitutions-Reaktionen leicht und in fast unbegrenzter Menge zugänglich sind, wie folgende Formelreihe ohne jede weitere Erklärung erkennen läßt (s.S.2).

In sinngemäßer Weise erfolgt die Herstellung der entsprechenden p-Verbindungen.

Der gleiche, präparativ so einfache Weg führt bei den m-Alkylmerkapto-Verbindungen nicht zum Ziele, da ja das Halogen in m-Stellung zur Nitrogruppe nur wenig "beweglich", also nur schwer durch andere Gruppen zu ersetzen ist. Aber gerade die Azoverbindungen und Triphenylkarbinole mit Alkylmerkaptogruppen in m-Stellung sind geeignet, wichtige Aufklärungen über das Wesen der tieffarbigen Salze von Azoverbindungen und Triphenylkarbinolen zu geben.

1) K.Brand, B.42, 3463 (1909). K.Brand, J.pr. (2) 109, 1-40 (1925).

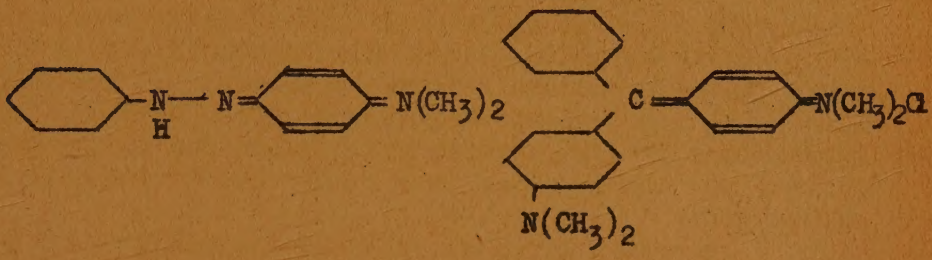
2) Ferner K.Brand gemeinsam mit A.Wirsing, P.Grobel, O.Stallmann, W.Vogt, W.Groebe, H.Stein, K.W.Kranz, A.Modersohn, G.Schuck, H.Pabst. B.45, 1757 (1912), 54, 1578 (1921), 56, 2563 (1923). J.pr. (2) 107, 358 und 384 (1924), 108, 1 und 19 (1924) J.pr.(2) 115, 143 (1925) J.pr. (2) 118, 97 (1928) J.pr. 120, 199 (1928), ferner E.Goeres, Diss. Giessen (1925), W. Rössel, Diss. Giessen (1926), Johs.Thomae, Diss. Giessen (1928), R.Hebermehl, Diss. Giessen (1929), E. Brück, Diss. Giessen (1929).



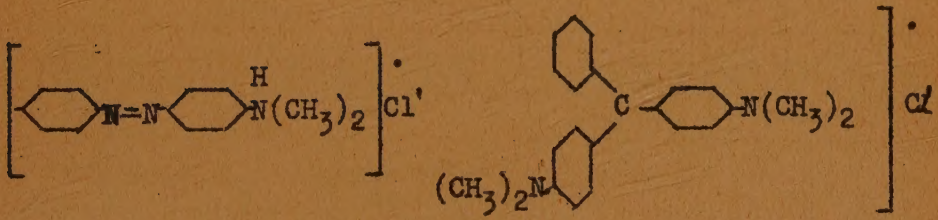
Die über das Wesen und die Natur der tieffarbigen, salzartigen Verbindungen der Azo- und Triphenylmethanreihe aufgestellten Theorien und geäußerten Ansichten, die einen beachtlichen Anteil der chemischen Literatur ausmachen, sollen hier nicht näher erörtert werden, da sie bereits Bestandteil vieler Lehr- und Handbücher[1]) geworden sind. Nur auf die beiden extremsten Ansichten über die chemische Struktur von tieffarbigen, salzartigen Verbindungen der Azo- und Triphenylkarbinolreihe soll mit einigen Worten hingewiesen werden. Nach der einen Auffassung liegen in den tieffarbigen Salzen von Azoverbindungen und Triphenylkarbinolen Abkömmlinge von

1) F.Henrich, Theorien der Organischen Chemie, 5.Aufl., 1924. P.Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2.Aufl. 1927. H.Kauffmann, Die Valenzlehre, 1.Aufl. 1911.

chinoiden Verbindungen vor,die die Farbe ihrer chinoiden Struktur verdanken sollen:



Dieser Ansicht vollkommen entgegengesetzt ist die, nach der die tieffarbigen Salze von Azoverbindungen und Triphenylkarbinolen Azonium- bzw. Triphenylkarboniumsalze sind:



Zwischen beiden Auffassungen gibt es Übergänge. Nun ist die chinoide Struktur aber überhaupt nur möglich bei den Salzen von o- und p- substituierten Azoverbindungen und Triphenylkarbinolen, nicht hingegen bei den entsprechenden m-substituierten Verbindungen.Aus diesem Grunde ist die Kenntnis m-substituierter Azo- und Triphenylkarbinol-Abkömmlinge wertvoll.Azoverbindungen und Triphenylkarbinole, welche in m-Stellung zur Azogruppe und zum Zentralkohlenstoffatom die bathochrom wirkende Alkoxy- und Aminogruppe tragen, sind schon recht lange bekannt. Aber die m-Amino-Azoverbindungen und m-Amino-Triphenylkarbinole sind wegen der "Eigensalzbildung" der Aminogruppen, welche die bathochrome Wirkung der letzteren

aufhebt, ungeeignet zur Herstellung tieffarbiger Salze und damit auch ungeeignet zur Entscheidung zwischen den beiden oben kurz wiedergegebenen Ansichten über deren chemische Natur. Bei den m-Alkoxy-Azoverbindungen und Triphenylkarbinolen ist zwar nicht zu befürchten, daß die Farbe ihrer tieffarbigen Salze durch "Eigensalzbildung" der bathochromen Gruppen verändert, insbesondere aufgehellt wird. Diese Verbindungen sind aber für die Beurteilung der Frage wenig geeignet,da die bathochrome Wirkung der Alkoxygruppe weit hinter der der Aminogruppe zurückbleibt.

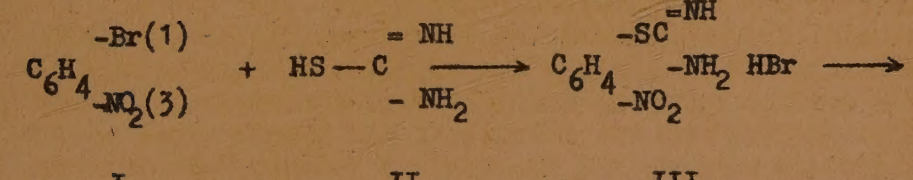
Brand[1] und seine Mitarbeiter[2] haben gezeigt, daß die Alkylmerkaptogruppe, insbesondere die Methylmerkaptogruppe, in ihrer optischen Wirkung der Aminogruppe,insbesondere der Dimethylaminogruppe, außerordentlich nahe steht. Das kommt namentlich zum Ausdruck bei den farbigen Salzen der p-Methylmerkaptotriphenylkarbinole,wie folgende Tabelle[1] zeigt:

| Lösungsmittel: Eisessig - Schwefelsäure. | | | |
|---|---|---|---|
| Zahl u.Stellung der Substituenten | Methoxy-triphenylkarbinole: | Methylmerkapto-triphenylkarbinole: | Dimethylamino-triphenylkarbinole: |
| o | Kirschrot | Gelbstichig-Grün | Blauviolett |
| o,o'- | Braunviolett | Gelbstichig-Grün | ? |
| o,o',o'' | Blauviolett | Gelbstichig-Grün | ? |
| p | Orange | Rotviolett | Orange |
| p,p' | Rotorange-Dunkelrot | Blaustichig-Grün | Blaustichig-Grün |
| p,p',p'' | Orange-Rot | Blauviolett | Violett |

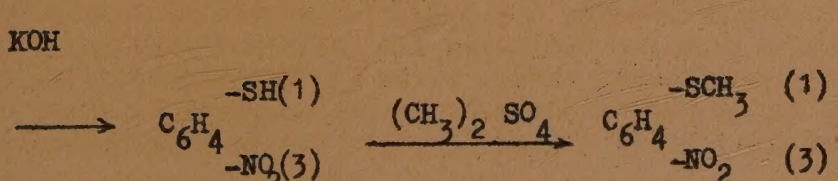
1) K.Brand, J.pr. (2) 109 (1924).
2) s.Anmerkung 2) S.1.

Dabei ist eine Beeinflussung der Farbe von Salzen der Methylmerkapto-Azoverbindungen und -Triphenylkarbinole durch Säuren nicht zu befürchten, denn die Neigung der Methylmerkaptogruppe zur Anlagerung von Säuren ist nur gering. Diese zu erwartenden, für das Studium der Farbe salzartiger Abkömmlinge von Azoverbindungen und Triphenylkarbinolen ganz besonders wertvollen Eigenschaften der Methylmerkaptogruppe ließen es lohnend erscheinen, nach einer bequemen Gewinnung von 3-Nitrophenyl-methylsulfid und damit von 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol, 3-Methylmerkapto-triphenylkarbinol und 3,3'-Di(methylmerkapto)-triphenylkarbinol zu suchen.

Obgleich nach den bisherigen Versuchen anderer zu erwarten war, daß die Einführung der Methylmerkaptogruppe in den Benzolkern durch Ersatz von Halogen, z.B. von Brom in 3-Nitrobrombenzol nicht möglich sein würde, habe ich dennoch, veranlaßt durch eine Mitteilung von Backer und Dijkstra[1], Versuche in dieser Richtung angestellt, um vielleicht nach der Methode von Ullmann unter Verwendung von Kupfer als Katalysator zum Ziele zu gelangen. Entsprechend den Formeln I - V sollte 3-Nitrobrombenzol (I) mit Thioharnstoff (II) zu Nitrophenylthioharnstoff (III) umgesetzt, dieser zu 3-Nitrophenylmerkaptan (IV) gespalten und letzteres mit Hilfe von Dimethylsulfat in 3-Nitrophenylmethylsulfid (V) umgewandelt werden:



I II III

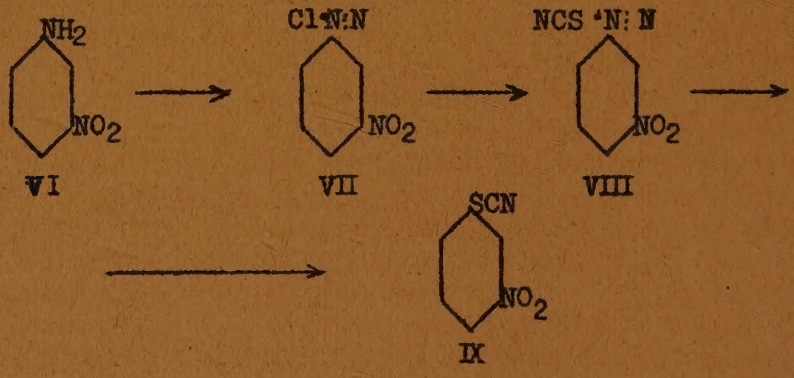


IV V

1) Backer und Dijkstra, Rec.Trav.chim.Pays-Bas, 51, 289 (1932). C 1932 (I) 2829.

Aber 3-Nitrobrombenzol reagierte auch bei Gegenwart von Kupferpulver nicht mit Thioharnstoff und damit entfielen die Voraussetzungen für die übrigen, geplanten Umsetzungen. Da auf dem oben angegebenen Wege nicht zum Ziele zu kommen war, verfuhr ich in Anlehnung an die Arbeiten anderer Forscher[1] in folgender Weise:

3-Nitroanilin (VI) wurde über 3-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (VII) und 3-Nitrobenzoldiazoniumrhodanid (VIII) in 3-Nitro-1-rhodanbenzol (IX) übergeführt:



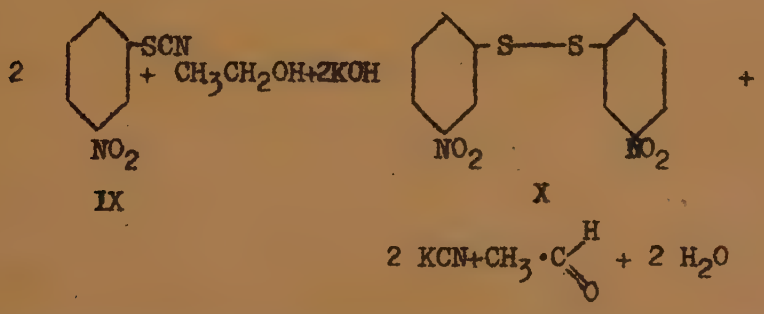

Zunächst arbeitete ich nach der Methode von A.Korczynski, W.Mrozinski und W.Vielau[1].

Das sich aus der Reaktionsflüssigkeit von Kobalt-2-Chlorid, Kaliumrhodanid und 3-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung bei Eiskühlung abscheidende grüne Zwischenprodukt zerfiel schon in der Kälte außerordentlich rasch unter Entwicklung von Stickstoff und konnte daher nicht analysiert werden. Die Ausbeute an 3-Nitro-1-rhodanbenzol war sehr gering und betrug in keinem Falle, auch nicht bei Wechsel der Versuchsbedingungen, mehr als 5 %. Auch als die Zersetzung der 3-Nitro-benzoldiazoniumrhodanidlösung nach dem Verfahren von Gattermann mit Kupferpulver vorgenommen wurde, waren die Ergebnisse nicht besser. Dagegen wurde das 3-Nitro-rhodanbenzol in einer Ausbeute von 30 - 53 % erhalten, als die 3-Nitrobenzol-

1) H.A.Miller, Zeitschr.f.Farbenindustrie, 5, 357 (1906), Fichter u.Schonlau, B.48, 1150 (1915). A. Korczynski, W.Mrozinski, W.Vielau, C.r.d.l'acad. des sciences, 171, 182 (1920) C.1920 (III), 505; A.Korczynski, Bull. Soc.Chim.de France (4) 29, 283 (1921) C.1921 (III), 590.

diazoniumchloridlösung gemäß den Angaben von H.A.Miller[1] und von Franz Fichter und R.Schonlau[1], zu einer stark gekühlten Paste aus Kupfer-1-rhodanid und Kaliumrhodanid getropft wurde. Diese Methode wurde dadurch wesentlich vereinfacht, daß das aus 3-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung mit Kupfer-1-rhodanid und Kaliumrhodanid erhaltene graugrüne, körnige Reaktionsprodukt nicht mit Äther ausgezogen, sondern mit Benzol erschöpfend perkoliert wurde.

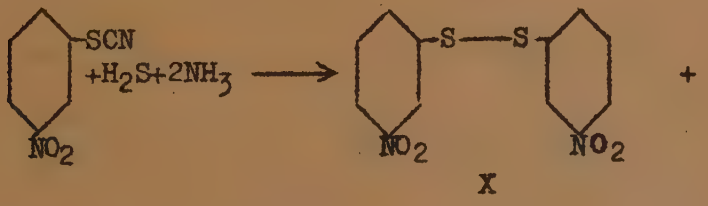
Zur Überführung des erhaltenen 3-Nitrorhodanbenzols (IX) in 3,3'-Dinitrodiphenyldisulfid (X) wurde zunächst mit alkoholischer Kalilauge gekocht[2]:




IX X

$$2\ KCN + CH_3 \cdot C(=O)H + 2\ H_2O$$

Die Überführung von 3-Nitrorhodanbenzol in 3,3'-Dinitrodiphenyldisulfid wurde auch nach den Angaben von H.A. Müller [1] mit Hilfe von Ammoniak und Schwefelwasserstoff durchgeführt:



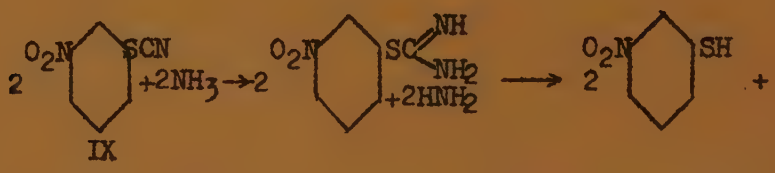

IX X

$$S + 2\ NH_4CN$$

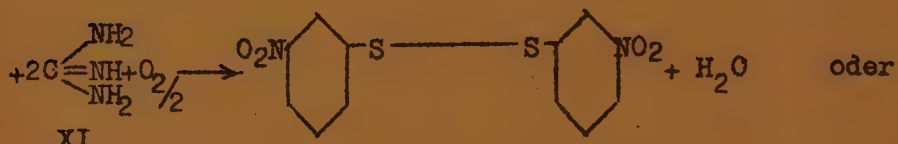
1) s.Anmerkung 1) auf S.6.
2) Dienske, Rec.Trav.chim.Pays-Bas, 50,21 (1931).C.1931 (I) 1905.

Beim Arbeiten nach H.A.Miller wurde die Beobachtung gemacht, daß 3-Nitrorhodanbenzol (IX) in alkoholischer Lösung schon beim Behandeln mit Ammoniak allein recht glatt in 3,3'-Dinitrodiphenyldisulfid verwandelt wird, wobei als Nebenprodukt Guanidin (XI) entsteht. Wahrscheinlich verläuft die Umsetzung im Sinne einer der folgenden Gleichungen:

a)

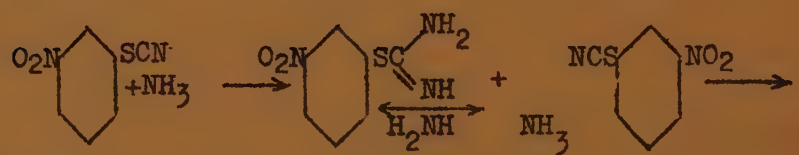


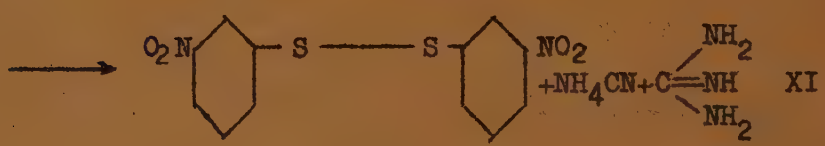
IX



XI

b)

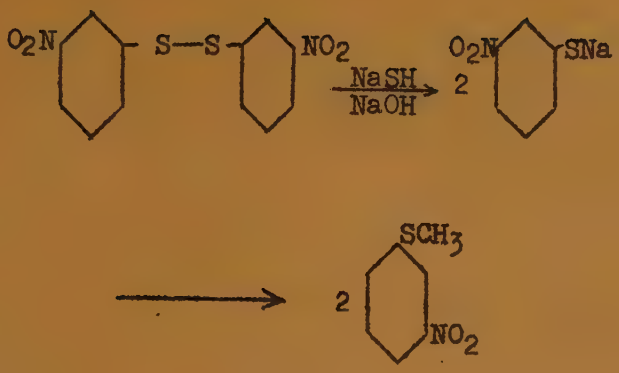




X

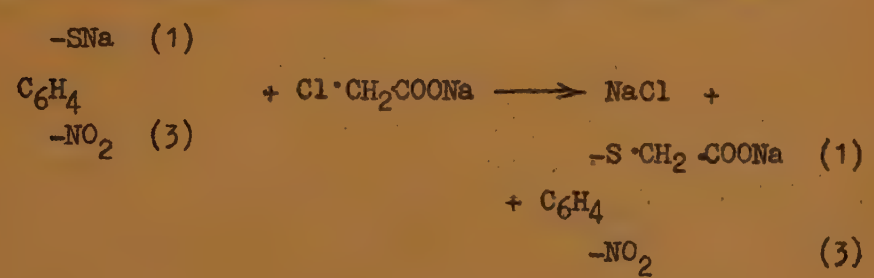
Das Guanidin konnte als Nitrat und als Pikrat isoliert werden.

Die Überführung von 3,3'-Dinitrodiphenyldisulfid (X) in 3-Nitrophenylmethylsulfid (XII) erfolgte nach der Methode von Brand 1) entsprechend folgenden Formeln und bot keine Schwierigkeiten:



XII

In ähnlicher Weise wurde mit Hilfe von Chloressigsäure die 3-Nitrophenylthioglykolsäure (XIII) erhalten:



XIII

Beim Erhitzen mit Dimethylsulfat geht das hellgelbe 3-Nitrophenylmethylsulfid in farbloses, gut kristallisierendes 3-Nitrophenyldimethylsulfonium-methylsulfat über, welches sich mit Jodkalium zu dem entsprechenden, in gelben Nädelchen kristallisierenden, sich bei längerem Aufbewahren zersetzenden, 3-Nitrophenyldimethylsulfonium-jodid umsetzt.

Zur Gewinnung des 3,3'-Di-(methylmerkapto)- azobenzols (XV) wurde 3-Nitrophenylmethylsulfid nach der Methode von Elbs kathodisch reduziert. Hierbei wurde aber ein Gemisch von 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azoxybenzol (XIV) und -azobenzol (XV) erhalten, da ersteres während der Elektrolyse ausfiel und sich der weiteren Reduktion entzog. Dioxan, in dem sich 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azoxybenzol leichter löst als in Äthanol, erwies sich als

ganz ungeeignet als Lösungsmittel für Reduktionen in alkalischer Lösung[1]). Es erleidet Zersetzung und die Reduktion bleibt überhaupt aus. Bei Anwendung von Dioxan als Lösungsmittel wurde daher das angewandte 3-Nitrophenylmethylsulfid nach Beendigung der Elektrolyse unverändert zurückerhalten.

XIV

XV

Zu reinem 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azoxybenzol (XIV) und -azobenzol (XV) führte folgender Weg:

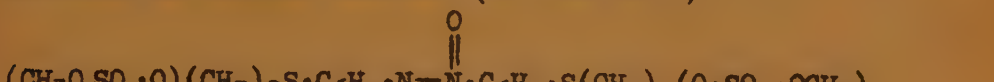
3-Nitrophenylmethylsulfid wurde durch Kochen mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung in das hellgelbe 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azoxybenzol (XIV) verwandelt und dieses in siedend alkoholischer Lösung mit Zinkstaub in Gegenwart von Chlorkalzium zum 3,3'-Di-(methylmerkapto)-hydrazobenzol reduziert. Letzteres wurde nach Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd in das orange 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol (XV) verwandelt. Im Gegensatz zu dem 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azoxybenzol gibt das 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol mit Eisessig-konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig-70 % Überchlorsäure, oder mit Essigsäureanhydrid -70 % Überchlorsäure halochrome Lösungen von braunvioletter Farbe. Die halochromen Lösungen sind aber gegen hydrolysierende Mittel außerordentlich empfindlich. Man kann mit Hilfe dieser Reaktion prüfen, ob 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azoxybenzol frei von der entsprechenden Azoverbindung ist.

---

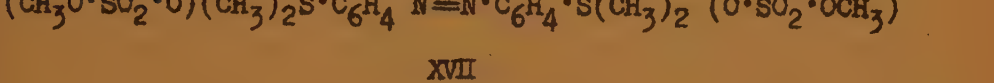
1) Bei kathodischer Reduktion in saurer Lösung hat sich Dioxan ausgezeichnet bewährt, siehe bei Dora Krücke, Diss. Marburg 1932, S.14.

Im Gegensatz zu dem von Brand und A.Wirsing[1] untersuchten 4,4'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol und dem von Brand und Grobel[1] studierten 2,2-Di-(methylmerkapto)-azobenzol zeigte das 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol keine Neigung zur Bildung beständiger, gut kristallisierender komplexer Salze mit Quecksilberchlorid, Eisen-3-chlorid und Zinntetrachlorid. Gelegentlich erfolgte zwar Bildung tieffarbiger Kristalle, die sich aber schon beim Versuch zu ihrer Isolierung zersetzten.

3,3'-Di-(methylmerkapto)-azoxy- und -azobenzol lagerten Dimethylsulfat an und gaben damit die entsprechenden Sulfoniummethylsulfate, aus denen die entsprechenden Jodide erhalten werden konnten (XVI und XVII):



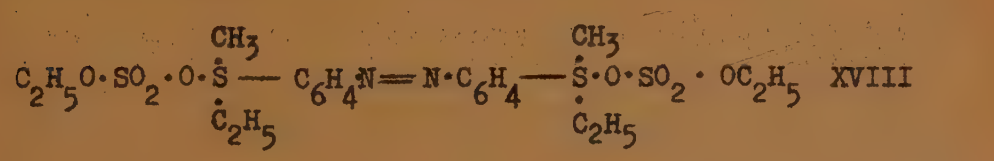
XVI



XVII

Beide Sulfoniumjodide sind wenig beständig und spalten leicht Methyljodid ab.

Ich hatte gehofft, durch Einwirkung von Diäthylsulfat auf 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol das Sulfoniumsalz (XVIII) zu erhalten, welches zwei gleich gebaute asymmetrische Schwefelatome enthält. Diese Sulfoniumverbindung sollte in zwei isomeren Formen auftreten und bot aus diesem Grunde Interesse. Aber alle Versuche, Diäthylsulfat an 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol anzulagern, scheiterten, ich erhielt in allen Fällen das 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol unverändert zurück:

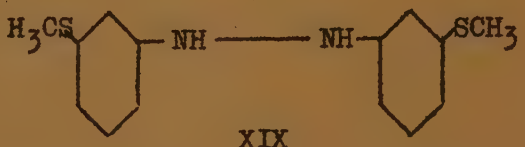


XVIII

Ebenso erfolglos waren die Versuche zur Anlagerung von Äthyljodid.

1) a.Anmerkung 2)auf S.1.

Da ich das 2,2'-Di-(methylmerkapto)-benzidin (XX) in der mir zugänglichen Literatur nicht verzeichnet fand, habe ich diese Verbindung durch Umlagerung von 3,3'-Di-(methylmerkapto)-hydrazobenzol (XIX) mit Salzsäure dargestellt:



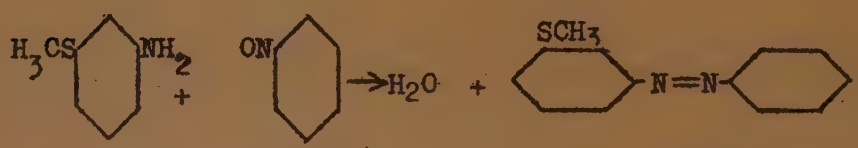
XIX

XX

Die Verbindung läßt sich diazotieren und gibt dann mit R-Salz einen roten Farbstoff.

3-Aminophenyl-methylsulfid (XXI) haben Zincke und Müller[1]) aus der Metanilsäure erhalten. Ich stellte das Amin durch Reduktion von 3-Nitrophenylmethylsulfid mit Eisenpulver und Salzsäure in Gegenwart von Kupferchlorid her. Es zeigte die von Zincke und Müller angegebenen und auch von E.Brück[2]) beobachteten Eigenschaften.

Durch Kondensation von 3-Aminophenylmethylsulfid (XXI) mit Nitrosobenzol (XXII) konnte 3-Methylmerkapto-azobenzol (XXIII) erhalten werden:



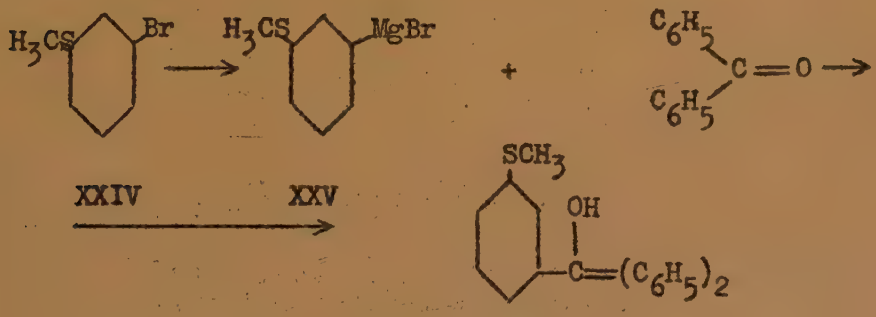
XXI XXII XXIII

Es gibt mit konzentrierter Schwefelsäure oder 70% Überchlorsäure in Eisessiglösung halochrome Lösungen von braunvioletter Farbe.

---

1) Zincke und Müller, B. 46, I, 783 (1913).
2) E.Brück, Diss.Giessen 1929.

Aus 3-Aminophenylmethylsulfid wurde nach Sandmeyer das 3-Brom- und 3-Jodphenylmethylsulfid (XXIV) in üblicher Weise erhalten, Verbindungen, die schon von anderen Chemikern[1] dargestellt worden sind und die als Ausgangsstoffe für 3-Methylmerkapto-triphenyl-karbinole dienen sollten. Aber nur, wenn 3-Jod- und 3- Bromphenylmethylsulfid vollkommen sauber und trocken sind, können sie mit Magnesium in Reaktion gebracht werden. Sowohl 3-Methylmerkaptophenyl-magnesiumbromid (XXV) als auch 3-Methylmerkaptophenyl-magnesiumjodid wurde mit Benzophenon (XXVI) in Reaktion gebracht, um das 3-Methylmerkapto — triphenyl-karbinol (XXVII) zu erhalten:



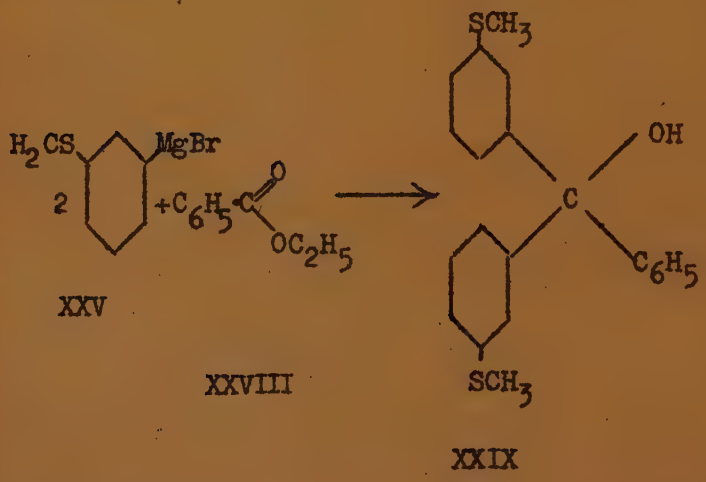

XXVII

Es wurde in allen Fällen ein dickes,goldgelbes,harziges Öl erhalten, das bisher allen Kristallisationsversuchen widerstand. Auch die Hochvakuumdestillation blieb ohne Erfolg, das Reaktionsprodukt schien sich dabei zu zersetzen. Ebenso kam ich nicht zum Ziele,als ich versuchte, das Öl durch Überführung in ein Salz zu reinigen,um es so zur Kristallisation zu zwingen.Die Lösung des erhaltenen Reaktionsproduktes in Eisessig oder Essigsäureanhydrid gibt wohl mit 70 % Überchlorsäure satt gelbgrüne Halochromie, aber die Abscheidung des festen Perchlorates gelang auf keine Weise. Ebenso erfolglos waren Versuche, aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt ein Pikrat oder 3-Methylmerkaptotriphenylchlormethan oder aber auch 3-Methylmerkapto-triphenylmethan zu bereiten; immer wurden nur ölige Produkte erhalten. Die Neigung der aus 3-Methylmerkapto-phenyl-magnesium-halogeniden und Benzophenon erhaltenen Verbindung zur Bildung fester oder auch nur einigermaßen beständiger Verbindungen ist je-

1) Zincke u.Müller, B.46, I, 783 (1913). E.Brück, s.Anmerkung 2) S.12.

benfalls äußerst gering. Qualitative Versuche, von allerdings höchstens orientierendem Werte, deuten darauf hin, daß die halochromen Lösungen der fraglichen Verbindung gegen hydrolytische Einflüsse empfindlicher sind, als selbst halochrome Lösungen von Triphenylkarbinol ähnlicher Zusammensetzung.

Ebenso mißlang die Herstellung von 3,3'-Di-(methylmerkapto)-triphenylkarbinol (XXIX) aus Benzoesäureester (XXVIII) und 3-Methylmerkaptophenylmagnesium-halogenid (XXV) nach:




XXV

XXVIII

XXIX

in fester Form.

Auch hier wurde ein harziges, goldgelbes Öl erhalten, welches satt gelb-grüne Halochromie zeigte, aber allen Versuchen zur Überführung in kristallisierte Verbindungen widerstand.

Hier sei erwähnt, daß W.Dilthey und F.Harenberg[1] ähnlichen Schwierigkeiten bei der Untersuchung von 4-Phenthiotriphenylkarbinol bzw. 4,4'- und 4,4'. 4''-Di- bzw. Tri-phenthio-triphenylkarbinol begegneten. Die genannten drei Karbinole wurden ebenfalls nur in öliger Form erhalten. Allerdings gelang es Dilthey und Harenberg, die entsprechenden Perchlorate und Triphenylmethane in kristallisierter Form zu erhalten.

---

1) W.Dilthey und F.Harenberg, J.pr. (1) 136, 49 (1933).

# Versuchsteil.

## I. Herstellung von 3-Nitrophenylmethylsulfid.

### A. Versuche zur Umsetzung von Thioharnstoff mit 3-Nitrobrombenzol.

1) Eine fein pulverisierte Mischung von 9,3 g (1/20 Mol) 3-Nitrobrombenzol, welches aus 3-Nitroanilin nach Sandmeyer bereitet worden war und 3,8 g (1/20 Mol) Thioharnstoff wurde 16 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde durch Ausziehen der Masse mit heißem Äthanol die Hauptmenge des angewandten 3-Nitrobrombenzols unverändert vom Fp. 54° zurückerhalten.

2) 4,6 g (1/40 Mol) 3-Nitrobrombenzol wurden mit 1,9 g (1/40 Mol) Thioharnstoff gemischt und mehrere Stunden bei etwa 180° im Einschlußrohr erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet, aber ebenfalls nur unverändertes Ausgangsmaterial erhalten.

3) Ein fein gepulvertes Gemisch aus 4,6 g (1/40 Mol) 3-Nitrobrombenzol und 1,9 g (1/40 Mol) Thioharnstoff wurde nach Zusatz von 0,8 g Gattermann'schen Kupferpulver (aus Kupfersulfatlösung mit Zinkstaub hergestellt) mehrere Stunden lang bei 180° im Einschlußrohr erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet. Der schwarze Inhalt entwickelte mit verdünnter Säure lebhaft Schwefelwasserstoff, im übrigen wurde nur unverändertes 3-Nitrobrombenzol zurückerhalten.

### B. Versuche zur Darstellung von 3-Nitro-1-rhodanbenzol[1].

1) In Gegenwart von Kobalt-2-chlorid.

a) Die aus 120 g Kobaltchlorür, 200 g Kaliumrhodanid und wenig Wasser erhaltene Paste wurde in einem starkwandigen Stutzen mit einer Eis-Kochsalzmischung abgekühlt und unter starkem Rühren mit der aus 69 g (1/2 Mol) 3-Nitroanilin in üblicher Weise erhaltenen 3-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung allmählich im Verlaufe von 2 bis 3 Stunden versetzt. Das hierbei ausfallende grüne

1) Fichter und Schonlau, B.48,1150 (1915).A.Korczynski, Bull.Soc.chim.de France (4) 29,283. C.1921 (III)590.

Reaktionsprodukt entwickelte schon in der Kälte lebhaft Stickstoff. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Inhalt des Reaktionsgefäßes in einem geräumigen Scheidetrichter mit Äther ausgezogen. Die Ätherschicht wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Da beim Verdampfen des Äthers ein gelbes, unlösliches Pulver in größerer Menge ausfiel, das die Ausbeute an 3-Nitro-1-rhodanbenzol sehr erheblich herabsetzte, wurde nur wenig 3-Nitrorhodanbenzol erhalten und deshalb diese Methode aufgegeben.

b) Die in der eben beschriebenen Weise erhaltene Paste aus Kaliumrhodanid und Kobaltchlorür wurde wiederum mit der 3-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung versetzt und die Mischung mit Wasserdampf behandelt. Unter gleichzeitiger starker Entwicklung von Blausäure (Geruch) ging etwas 3-Nitrorhodanbenzol über, während im Destillationskolben ein braunes fadenziehendes Harz zurückblieb, aus dem weitere Mengen an 3-Nitrorhodanbenzol nicht gewonnen werden konnten. Anwendung von überhitztem Wasserdampf änderte das Ergebnis nicht.

c) Die Umsetzung des 3-Nitrobenzoldiazoniumchlorids mit Kobaltrhodanür und Kaliumrhodanid wurde auf dem Wasserbad bei 60 bis 70° vorgenommen. Ausbeute beim Behandeln mit Wasserdampf: 3 % an 3-Nitro-1-rhodanbenzol.

d) Bei diesem Versuche wurde das aus der Kaliumrhodanid-Kobaltrhodanür-Paste mit der 3-Nitrobenzoldiazoniumlösung erhaltene, aus dunkelgrünen, kleinen Kristallaggregaten bestehende Reaktionsprodukt, das sich bei Zimmertemperatur allmählich zersetzte, abgesaugt[1] und in einem Rundkolben bei 50 bis 60° auf dem Wasserbade unter Anwendung eines Rückflußkühlers zersetzt. Die erhaltene Reaktionsflüssigkeit ergab bei der Wasserdampfdestillation 3-Nitrorhodanbenzol in einer Ausbeute von 5 %.

---

1) Versuche, das dunkelgrüne Zwischenprodukt der Umsetzung von 3-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung mit Kobaltrhodanür und Kaliumrhodanid durch quantitative Analyse näher zu bestimmen, scheiterten, da bei der Schwefelbestimmung die Einschlußrohre zwischen 160° und 250° zersprengt wurden. Ferner reagierte eine Einwage der Substanz beim Abrauchen mit Königswasser so lebhaft, daß Substanzverlust eintrat.

Die Ausbeute an 3-Nitrorhodanbenzol stieg auch nicht, als die Zersetzung der grünen Verbindung in gesättigter Kochsalzlösung, in verdünnter Salzsäure, in Kaliumrhodanidlösung oder in Natronlauge vorgenommen wurde. Ebensowenig Erfolg hatte die Zersetzung der mit Seesand gemischten grünen Verbindung.

2) In Gegenwart von Kupfer und Kupfer-1-rhodanid.

a) Die Zersetzung der aus 3-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung mit Kaliumrhodanid erhaltenen Lösung wurde mit Gattermann'schem Kupferpulver (aus Kupfersulfatlösung mit Zinkstaub) sowohl bei 70° als auch bei minus 12° vorgenommen. Dabei wurde auf ein Mol.-Gewicht (1/10 Mol) 3-Nitroanilin, 2 Mol.-Gewicht (1/5 Mol) Kupferpulver angewandt. Die anschließende Wasserdampfdestillation ergab ebenfalls nur eine Ausbeute von 3 bis 5 % an 3-Nitro-1-rhodanbenzol.

b) Aus der durch Zersetzung des 3-Nitrobenzoldiazoniumrhodanids mit Hilfe von Kupfer-1-rhodanid erhaltenen Reaktionsmischung konnte mit Wasserdampf ebenfalls nur 1 bis 3 % 3-Nitrophenylrhodanid erhalten werden. Bessere Ergebnisse hatte folgendes Verfahren:

Die heiße Lösung von 1/2 Mol (69 g) 3-Nitroanilin in einer Mischung von 200 ccm rauchender Salzsäure und 100 ccm Wasser wurde unter kräftigem Rühren auf 400 g Eis[1] gegossen und in bekannter Weise mit einer Lösung von 40 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser diazotiert. Die, von bisweilen ausgefallenen braunen Flocken durch Filtrieren befreite, Lösung von 3-Nitrobenzoldiazoniumchlorid wurde tropfenweise im Verlauf von etwa 3 Stunden unter kräftigem Rühren zu einer stark gekühlten Paste (-10°) von Kaliumrhodanid (2-3 Mol-Gew.; 100-150 g) und Kupferrhodanür (erhalten durch Lösen von 120 g Kupfersulfat und 225 g Ferrosulfat in Wasser und Fällen mit 55 g Kaliumrhodanid) gegeben. Die Reaktionsmasse, die selbst bei niederer Temperatur lebhafte Gasentwicklung zeigte, wurde mehrere Stunden sich selbst überlassen und dann auf einer Nutsche abgesaugt. Das graugrüne, feinkörnige Reaktionsprodukt entwickelte lebhaft Blausäure. Der durch Digerieren in einer geräumigen Porzellanschale mit einem Liter Äther erhaltene Auszug wurde in einem Scheidetrichter mit Lauge durchgeschüttelt und zur Entfernung von

1) P. Griess, J. 1863, 423.

dem ausgeschiedenen Metallhydroxyd durch ein Koliertuch gegossen. Der braune, durch Waschen mit Säure, Wasser und Lauge gereinigte und geklärte Ätherauszug wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Filtrat hinterließ nach Verdampfen des Äthers im Destillationskolben ein braunes Öl, das bald bei Zimmertemperatur zu einem Filz aus braunen Kristallnadeln erstarrte. Die Substanz wurde durch Vakuumdestillation gereinigt, wobei 70 % des Rohproduktes bei 170 bis 173° unter 11 - 13 mm übergingen. Fichter[1] gibt 180° unter 16 mm an. Bei weiterer Destillation des im Kolben verbliebenen Restes erfolgte stürmische Zersetzung desselben. Die Rohausbeute an 3-Nitro-1-rhodanbenzol betrug je nach dem Versuchsgang 30 bis 53 %.

3-Nitro-1-rhodanbenzol wurde aus Äthanol in schwachgelben Kristallnadeln, aus Petroläther in rein weißen Nadeln erhalten. Es ist leicht löslich in Äthanol, Methanol, Äther, Benzol, Aceton, schwer löslich in Petroläther, sehr schwer löslich in heißem Wasser. Fp.: 56° entsprechend der Angabe von Fichter[1] und von Challenger und A.Th.Peters[2]. Den Angaben von Fichter sei zugefügt, daß trockenes 3-Nitrorhodanbenzol beim Verstäuben die Nasenschleimhaut stark reizt. Seine Lösung greift die Haut so stark an, daß sich dieselbe nach einigen Stunden abschält.

c) Im Verlaufe der Untersuchung wurde die Methode zur Darstellung von 3-Nitrorhodanbenzol folgendermaßen vereinfacht und verbessert:

Das in der unter 2b) beschriebenen Weise aus 3-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung mit Rhodankupfer und Rhodankalium erhaltene graugrüne, körnige Reaktionsprodukt wurde in einem Perkolator mit Benzol erschöpft. Aus dem filtrierten und auf dem Wasserbade vom Benzol befreiten Benzolauszug wurde ein braunes Öl als Rückstand erhalten, das bereits bei Zimmertemperatur erstarrte und durch Umkristallisieren aus Äthanol oder auch durch Vakuumdestillation gereinigt wurde.

Analyse von 3-Nitrorhodanbenzol:

0,1994 g Substanz gaben 0,2599 g $BaSO_4$

0,1894 g Substanz gaben 0,2436 g $BaSO_4$

| | | |
|---|---|---|
| Berechnet für $C_7H_4O_2N_2S$: | 17,8 % S. | |
| Gefunden: | 17,9 % S. | 17,7 % S. |

1) Fichter und Schonlau, B.48, 1150 (1916).
2) Challenger u.A.Th.Peters, Journ.chem.Soc. 1928, 1364. C. 1928 (II) 749.

## C. Versuche zur Darstellung von 3,3'-Dinitrodiphenyldisulfid.

a) 1,8 g 3-Nitro-1-rhodanbenzol (1/100 Mol) wurden mit 10 ccm einer 10 %igen alkoholischen Kalilauge auf dem Wasserbade eine Stunde lang erwärmt[1]. Die Lösung nahm nach einiger Zeit dunkelbraune Farbe an und schied beim Erkalten einen festen gelben Bodensatz von 3,3'-Dinitrodiphenyldisulfid ab, das nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser aus Äthanol umkristallisiert wurde. Es schmolz nach dem Trocknen bei 82 bis 84° [2].

b) Die unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade erhaltene Lösung von 18 g 3-Nitrorhodanbenzol wurde gemäß der Angabe von H.A.Miller[3] mit Ammoniak gesättigt, wobei sich die anfangs schwach gelbe Lösung rotbraun färbte. Die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, hierbei schieden sich, besonders beim Erkalten, gelbe, rhombische Kristallblättchen von 3,3'-Dinitrodiphenyldisulfid aus, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 84° schmolzen.

c) Darstellung von 3,3'-Dinitrodiphenyldisulfid.
Viel einfacher gelingt die Überführung von 3-Nitrophenylrhodanid in 3,3'-Dinitrodiphenyldisulfid auf folgendem Wege:
In die Aufschlämmung von 100 g fein zerriebenem 3-Nitro-1-rhodanbenzol in 250 ccm Äthanol wurde Ammoniakgas eingeleitet. Nach kurzer Zeit begann das 3-Nitrorhodanbenzol sich in dem Alkohol unter Erwärmen mit rotbrauner Farbe zu lösen und im Verlauf von etwa einer halben Stunde war alles 3-Nitro-1-rhodanbenzol gelöst. Beim Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit schied sich das 3,3'-Dinitrodiphenyldisulfid in Form von gelben, rhombischen Kristallblättchen aus, die abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus Äthanol umkristallisiert wurden. 3,3'-Dinitrodiphenyldisulfid bildete schwach gelbe rhombische Blättchen oder zu Büscheln vereinigte Nädelchen vom Fp. 84°. Die Ausbeute betrug 70 %.

---

1) Siehe Literaturangabe S.7, Anmerkung 2).
2) Cleve, B.20, 1534 (1887); Ekbom, B.24, 337 (1891); Leuckart, J.pr. (2) 41, 198 (1890); Limpricht, A.278, 254 (1894).
3) H.A.Miller, Zeitschrift f.Farbenindustrie, 5, 357, (1906).

Analyse von 3,3'-Dinitrodiphenyldisulfid:

0,1463 g Substanz gaben 0,2230 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{12}H_8O_4N_2S_2$: 20,8 % S.

Gefunden: 20,9 % S.

Die Mutterlauge wurde vom größten Teil des Alkohols durch Destillation befreit und schließlich in einer offenen Porzellanschale mehrere Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Der Rückstand, der eine schwarze Schmiere von äußerst widerlichem Geruch bildete, wurde mit Äthanol extrahiert. Die erhaltene dunkle Lösung wurde filtriert, in einem Rundkolben unter Rückfluß auf dem Wasserbade mit Tierkohle zum Sieden erhitzt und filtriert. Der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand noch mehrmals wie vorher durch Lösen und Kochen mit Tierkohle gereinigt. So wurde eine gelbliche kristalline Masse erhalten, die stark nach Harn roch und auch bei mehrere Tage währendem anschließenden Erwärmen auf 100° nicht völlig trocken wurde. Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure bildete sie Kristalle, die durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äthanol schließlich nahezu farblos wurden, bei 212° schmolzen und sich als Guanidinnitrat vom Fp. 214° erwiesen.

Analyse von Guanidinpikrat.

3,293 mg Substanz gaben 0,784 ccm N (758 mm 21°)

1,945 mg Substanz gaben 0,470 ccm N (757 mm 21,5°)

Berechnet für: $C_7H_8O_7N_6$: 29,16 % N

Gefunden: 27,57 % N

27,90 % N

D. 3-Nitrophenylmethylsulfid und einige Abkömmlinge[1].

a) 3-Nitrophenylmethylsulfid.

Das 3,3'-Dinitrodiphenylsulfid wurde nach der Methode von Brand[2] aufgespalten.

Zu der Aufschlämmung von 30 g (1/10 Mol) fein gepulvertem 3,3'-Dinitrodiphenyldisulfid in 100 ccm Äthanol wurde in kleinen Anteilen eine wäßrige Lösung von 12 g (1/20 Mol) Natriumsulfid ($Na_2S \cdot 9H_2O$) und 8 g (2/10 Mol)

1) Baker und Moffit, Journ.chem.Soc. 1930, 1725; C. 1930 (II) 261.

2) K.Brand, B.42, 3465 (1909).

Natriumhydroxyd gegeben. Die Mischung färbte sich sofort tief braunrot und geriet in lebhaftes Aufsieden. Nach etwa einer halben Stunde war das Dinitrodiphenyldisulfid gelöst. Eine Probe der Lösung gab auf Zusatz von Salzsäure 3-Nitrothiophenol[1] als braunes Öl, welches nicht weiter untersucht wurde.

Die Hauptmenge der 3-Nitrothiophenolnatrium enthaltenden Lösung wurde nach dem Verdünnen mit etwa der 6-fachen Menge kalten Wassers mit Dimethylsulfat geschüttelt, wobei die Reaktionsflüssigkeit dauernd alkalisch gehalten wurde. Das 3-Nitrothioanisol schied sich bei kühler Außentemperatur[2] in schwefelgelben Kristallen ab, die in Äther aufgenommen wurden. Der Ätherauszug wurde durch wiederholtes Waschen gereinigt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und durch Destillieren vom Äther befreit. Das zurückbleibende Öl erstarrte zu schwefelgelben Nadeln vom Fp. 14,5°. Der geschmolzene Thioäther bildete ein bräunliches Öl, das bei einem geringen Gehalt an Verunreinigungen rotbraune Farbe zeigte. Die Ausbeute an 3-Nitrophenylmethylsulfid war fast quantitativ. 3-Nitrophenylmethylsulfid ist leicht löslich in Äthanol, Methanol, Äther. Nicht ganz reines 3-Nitrophenylmethylsulfid besitzt widerlichen Geruch.

Analyse von 3-Nitrothioanisol:

0,2096 g Substanz gaben 0,2918 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_7H_7O_2NS$: 18,9 % S

Gefunden: 19,1 % S.

b) Dimethyl-3-nitrophenylsulfoniummethylsulfat.

Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von Brand[3] dargestellt.

5 g 3-Nitrophenylmethylsulfid wurden in einer Porzellanschale mit 10 g (2 Mol Gew.) Dimethylsulfat auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 20 Minuten begann Abscheidung von Kristallen, die sich nach einer Stunde gelöst hatten, wobei die anfängliche dunkelbraune Farbe der Lösung in Hellgrau überging. Nachdem das Reaktionsgemisch etwa 30 Stunden sich selbst überlassen war, wurde es nochmals

1) Leuckart, J.pr. (2) 41, 198 (1890).
2) Bei Zimmertemperatur schied sich 3-Nitrophenylmethylsulfid als gelbliches Öl ab.
3) Brand und Stallmann, B. 54, 1581 (1921).

4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Masse zeigte dunkelgraue Farbe und syrupöse Konsistenz. Nach Zusatz von absolutem Methanol begann Abscheidung einer weißen Kristallmasse, die durch vorsichtigen Zusatz von Äther vervollständigt wurde. Die Kristalle wurden abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Sie bildeten farblose Nadeln vom Fp. 140-141°. Die Ausbeute war quantitativ.

Dimethyl-3-Nitrophenylsulfonium-methylsulfat ist in der Kälte leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol, Äthanol, Eisessig und sehr schwer löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Essigester.

Leicht löslich in siedendem Äthanol, Methanol und Eisessig.

Die Verbindung wurde zuerst, allerdings nur in Lösung, erhalten von Baker und Moffit[1].

Analyse von
Dimethyl-3-Nitrophenylsulfonium-methylsulfat.

0,1318 g Substanz gaben 0,2085 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{13}NO_6S_2$ : 21,7 % S.

Gefunden: 21,7 % S.

c) Dimethyl-3-nitrophenylsulfonium-pikrat[2].

1 g Dimethyl-3-nitrophenylsulfonium-methylsulfat wurde in wenig Wasser gelöst und mit einem Überschuß gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt. Es schieden sich gelbe Kristalle ab, die abgesaugt und mit viel Wasser ausgewaschen wurden. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol zeigte die Verbindung den auch von Baker und Moffit[1] angegebenen Fp. von 163°.

d) Dimethyl-3-nitrophenylsulfonium-jodid.

Die Verbindung wurde analog der o-Verbindung[3] dargestellt.

Die Lösung von 1 g Dimethyl-3-nitrophenylsulfonium-methylsulfat in wenig Methanol wurde mit einem Überschuß an konzentrierter wäßriger Jodkaliumlösung versetzt. Fast sofort fielen gelbe Nädelchen aus, die abgesaugt

1) Baker und Moffit, Journ.chem.Soc.1930 (II) 1725, C. 1930 (II) 2641.
2) Siehe Anmerkung 1).
3) Brand und Stallmann, B. 54, 1578 (1921).

und mit viel kaltem Wasser gewaschen wurden. Nach dem Trocknen über Nacht im Vakuumexsikkator schmolzen die Kristalle bei 93° unter Zersetzung. Bei mehrwöchentlichem Stehen zersetzte sich die Verbindung zu einem gelben Öl.

Analyse von Dimethyl-3-nitrophenylsulfonium-jodid.

0,1875 g Substanz gaben 0,1414 g AgJ.

0,1194 g Substanz gaben 0,0897 g AgJ.

0,1194 g Substanz gaben 0,0938 g $BaSO_4$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Berechnet für | $C_8H_{10}O_2NSJ$ : | 40,4 % J | 10,3 % S. |
| Gefunden: | | 40,8 % J | 10,8 % S. |
| | | 40,6 % J. | |

## II. 3-Nitrophenylthioglykolsäure[1].

3 g fein gepulvertes 3,3'-Dinitrodiphenyldisulfid in 10 ccm Alkohol wurden nach der Vorschrift von Brand[2] mit einer wäßrigen Lösung von 1,4 g Natriumsulfid und 0,8 g Natriumhydroxyd unter Erwärmen auf dem Wasserbade reduziert. Die rotbraune Lösung von 3-Nitrothiophenolnatrium wurde mit der Lösung von 1,2 g Natriumkarbonat und 2 g Monochloressigsäure in 10 ccm Wasser in kleinen Gaben versetzt. Nach kurzem Erwärmen ging die rotbraune Farbe der Reaktionsflüssigkeit in Hellgelb über. Die Reaktionsflüssigkeit wurde abgekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure "kongosauer" gemacht. Dabei schied sich ein dichter Filz hellgelber Nädelchen ab, die abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wurden. Fp. 136°. Die Ausbeute war quantitativ.

3-Nitrophenylthioglykolsäure ist in der Kälte leicht löslich in Essigester, löslich in Methanol, Äthanol, Chloroform, Ameisensäure, schwer löslich in Benzol und Petroläther. In der Siedehitze ist sie leicht löslich in Chloroform, Ameisensäure, Eisessig, schwer löslich in Petroläther, mäßig löslich in Benzol. Nach kurzem Kochen mit Natronlauge wurde die 3-Nitrophenylthioglykolsäure im Gegensatz zur o-Verbindung nicht verändert[3].

---

1) Isomere o-Verbindung Claass, B. 45, 749 (1912).
2) K. Brand, B. 42, 3465 (1909).
3) Siehe Anmerkung 1).

Analyse von 3-Nitrophenylthioglykolsäure:

3,543 mg Substanz gaben 3,820 mg $BaSO_4$

4,098 mg Substanz gaben 4,430 mg $BaSO_4$

Berechnet für $C_8H_7O_4NS$: 15,0 % S

Gefunden: 14,8 % S
14,9 % S.

## III. 3,3'-Di(methylmerkapto)-azoxy- und azobenzol.

### A. Elektrochemische Reduktion von 3-Nitrophenylmethylsulfid[1].

#### 1) In Äthanol.

Als Bad diente ein schmales hohes Becherglas, mit einer, auf einem gewellten Nickeldrahtnetz eingesetzten Tonzelle, welche zur Aufnahme der Anodenflüssigkeit und der aus einem S-förmig gebogenen Bleiblech bestehenden Anode bestimmt war. In dem engen Raum zwischen Tonzelle und Becherglas fanden die Kathodenflüssigkeit und die Nikkeldrahtnetzkathode Aufnahme. Das Größenverhältnis von Becherglas und Tonzelle wurde so gewählt, daß die Kathodenflüssigkeit etwa das obere Drittel von Tonzelle und Becherglas freiließ. Als Anodenflüssigkeit diente gesättigte Sodalösung, als Kathodenflüssigkeit die Lösung von 8 g (1/20 Mol) 3-Nitrophenylmethylsulfid in 100 ccm Äthanol, die zur Stromleitung mit einer Lösung von 5 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser versetzt worden war. Das Bad stand während der Elektrolyse in einem mäßig siedenden Wasserbad. Bei einer Klemmenspannung von 5 Volt und einer Stromstärke von 8 Ampère betrug die Stromdichte 4 Ampère auf 1 qm. Die berechnete Strommenge beträgt für 8 g (1/20 Mol) 3-Nitrophenylmethylsulfid bis zur Azoxystufe 241 Ampère-Minuten. Zugeführt wurden dem Elektrolyten 345 Ampère-Minuten.

Nach der Beendigung der Elektrolyse, deren Verlauf sich aus der Tabelle (S.25) ergibt, war der Boden des Becherglases mit einem roten, nach dem Abtrennen bald zu einem

1) Vorschrift bei K.Elbs, Übungsbeispiele für die Elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, 2.Aufl. 1911, Halle/Saale und bei K.Brand, Die Elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen, Stuttgart 1908.

| Zeit | Volt | Ampère | Amp. i. Mittel | Amp. Min. | $\sum$ Amp. Min. | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $9^{47}$ h | 6,5 | 8 | | | | Keine Wasserstoff-entwicklung |
| | | | 8 | 40 | | |
| 52 h | 5 | 8 | | | | |
| | | | 8 | 40 | | Klare Lösung siedet |
| 57 h | 5 | 8 | | | | |
| | | | 8 | 40 | | Trübung |
| $10^{02}$ h | 5 | 8 | | | | |
| | | | 8 | 40 | | |
| 07 h | 5 | 8 | | | | |
| | | | 8 | 40 | | |
| 12 h | 5 | 8 | | | | |
| | | | 8 | 40 | 240 | Trübung verschwindet |
| 17 h | 5 | 8 | | | | |
| | | | 8 | 40 | | |
| 22 h | 5 | 8 | | | | |
| | | | 8 | 40 | | |
| 27 h | 5 | 5 | | | 320 | Starke Wasser-stoffentwicklung |
| | | | 5 | 25 | | |
| 32 h | 5 | 5 | | | 345 | Bodensatz: rotes Öl. |

orangegelben Kristallkuchen erstarrenden Öl bedeckt,und die abgegossene Kathodenflüssigkeit schied beim Abkühlen noch eine weitere Menge orangegelber Nädelchen ab. Sie wurden nach dem Absaugen zusammen mit dem erstarrten Öl aus Äthanol oder aus Eisessig fraktioniert umkristallisiert und lieferten hellgelbe, verfilzte, bei 64—66° schmelzende Nädelchen von 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azoxybenzol und orangefarbene, lange, bei 98° schmelzende Nädelchen von 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol.

Die Rohausbeute an Gemisch beider Verbindungen war fast quantitativ.

Analyse von 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol:

0,1003 g Substanz gaben 0,1714 g $BaSO_4$

0,0833 g Substanz gaben 0,1433 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2S_2$: 23,4 % S

Gefunden: 23,5 % S 23,6 % S.

Wie spätere Versuche zeigten, war das erhaltene 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azoxybenzol nicht ganz frei von der entsprechenden Azoverbindung zu erhalten, auch dann nicht, als es 24 Stunden lang mit rauchender Salzsäure geschüttelt wurde. Während ein, auf dem weiter unten beschriebenen rein chemischen Wege erhaltenes 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azoxybenzol in Eisessiglösung weder mit rauchender Salzsäure noch mit konzentrierter Schwefelsäure eine Spur von Halochromie zeigte, gab das auf elektrochemischem Wege erhaltene Präparat trotz wiederholter Reinigung unter denselben Bedingungen, deutlich braunviolette, wenn auch schwache Halochromie.

3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol zeigte in Eisessiglösung auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure oder von rauchender Salzsäure oder 70 %iger Überchlorsäure satt braunviolette Halochromie.

3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol ist in der Kälte schwer löslich in Äthanol, Methanol, Eisessig, löslich in Aceton und Äther. Bei Siedehitze ist es löslich in Äthanol, Methanol, Eisessig, leicht löslich in Aceton.

2) In Dioxanlösung:

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei der Reduktion in Äthanollösung, doch hatte die Kathodenflüssigkeit folgende Zusammensetzung:

8 g (120 Mol) 3-Nitrophenylmethylsulfid und 5 g Natriumacetat wurden in einem Gemisch aus 100 ccm Dioxan, 50 ccm Äthanol und 10 ccm Wasser gelöst. Der Zusatz von Äthanol war nötig, um die Abscheidung der Natriumacetatlösung zu verhindern. Das Bad stand während der Elektrolyse im siedenden Wasserbade. Bei einer durchschnittlichen Klemmenspannung von 6 Volt, einer Stromstärke von 7-8 Ampère, betrug die Stromdichte 2 Ampère pro 1 qdm. Dem Katholyten wurden in 78 Minuten statt der für die Aminostufe nötigen 482 Ampère-Minuten, 560 Ampère-Minuten zugeführt. Die Kathodenflüssigkeit nahm bei der Elektrolyse eine braune Farbe an, wohl infolge einer, durch das an der Kathode entstehende Alkali[1]) bewirkten Zersetzung des Dioxans. Sie wurde filtriert, mit Salzsäure "mineralsauer" gemacht und längere Zeit im Kälteschrank aufbewahrt. Da keine Abscheidung fester Stoffe erfolgte, wurde die Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert. Aus dem Ätherauszug konnte die

1) Dora Krücke, Diss. Marburg 1932.

Hauptmenge des angewandten 3-Nitrophenylmethylsulfids in unveränderter Form erhalten werden.

B. 1. 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azoxybenzol auf chemischem Wege.

Die Verbindung wurde auf gleiche Weise wie ihr p-Isomeres erhalten[1].

Zu der siedenden Lösung von 6 g Natrium in 50 ccm wasserfreiem Methanol wurde die Mischung von 8 g (1/20 Mol) 3-Nitrophenylmethylsulfid in wenig Methanol gegeben. Die siedende Lösung färbte sich zunächst intensiv braun und nach einiger Zeit begann an den kälteren Teilen des Reaktionsgefäßes die Abscheidung von gelben Kristallnädelchen. Nach 2-3stündigem Kochen wurde die Reduktion abgebrochen. Beim Erkalten schied sich ein fester Kristallkuchen ab, der abgesaugt, mit viel Wasser ausgewaschen und in heißem Äthanol oder besser in heißem Eisessig gelöst wurde. Beim Erkalten, besonders beim Versetzen mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, schied die Lösung einen dichten Kristallfilz gelber Nädelchen von 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azoxybenzol ab, die bei 65 bis 66° schmolzen. Die Rohausbeute an 3,3'-Di-(methylmerkapto)azoxybenzol war nahezu quantitativ. Es ist bei Zimmertemperatur leicht löslich in Essigester, Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, weniger löslich in Eisessig, schwer löslich in Methanol, Äthanol und Petroläther. Bei Siedehitze löst sich die Verbindung leicht in Methanol, Äthanol, Eisessig.

Analyse von 3,3'-Di(methylmerkapto)-azoxybenzol:

0,0960 g Substanz gaben 0,1580 g $BaSO_4$

0,1127 g Substanz gaben 0,1856 g $BaSO_4$

| | |
|---|---|
| Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2OS_2$: | 22,1 % S |
| Gefunden: | 22,6 % S |
| | 22,6 % S. |

2. 3,3'-Dimethyl-azoxyphenylsulfoniumpikrat.

1,45 g (1/200 Mol) fein pulverisiertes 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azoxybenzol wurde mit 2 g Dimethylsulfat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erwärmt. Die Verbindung ging mit goldgelber Farbe in Lösung und färb-

1) K. Brand und Wirsing, B. 45, 1763 (1932).

te sich bald zunehmend grau bis bräunlich. Nach zweitägigem Erwärmen war eine Probe klar in Wasser löslich. Nachdem durch mehrmaliges Abdampfen mit Methanol und Wasser das überschüssige Dimethylsulfat beseitigt worden war, wurde der Rückstand in 100 ccm Methanol gelöst und die abgekühlte Lösung vorsichtig mit Äther versetzt. Beim Stehen im Kältebad fiel auch wirklich ein weißer Kristallbrei aus, der sich jedoch schon bei Zimmertemperatur wieder löste. Die Lösung des Dimethyl-azoxyphenylsulfoniummethylsulfates in Methanol wurde deshalb nach Entfernen des Äthers mit gesättigter wäßriger Pikrinsäurelösung versetzt. Es entstand ein gelber Niederschlag, der auf der Nutsche abgesaugt und mit viel kaltem, zuletzt mit heißem Wasser ausgewaschen wurde. Die Verbindung lieferte aus siedendem Methanol oder heißem Eisessig umkristallisiert, kleine gelbe Kristalle vom Fp. 175 bis 176°.

3,3'-Dimethylsulfonium-azoxyphenylpikrat löste sich in der Kälte schwer in Essigester, Dioxan, Xylol, Aceton, Eisessig, Äthanol, Methanol. In heißem Eisessig löste sich die Verbindung ziemlich leicht, in siedendem Methanol und Äthanol merklich besser als in der Kälte.

Analyse von 3,3'-Dimethyl-azoxyphenylsulfoniumpikrat.

0,1384 g Substanz gaben 0,0822 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{28}H_{24}N_8O_{14}S_2$: 8,2 % S

Gefunden: 8,2 % S.

3. 3,3'-Dimethyl-azoxyphenylsulfoniumjodid.

Die Verbindung wurde entsprechend der isomeren p-Verbindung[1] dargestellt.

Die wie eben bereitete Lösung von 3,3'-Dimethyl-azoxyphenylsulfonium-methylsulfat wurde mit wäßriger Jodkaliumlösung im Überschuß versetzt. Fast augenblicklich fielen kleine gelbe Nädelchen des Sulfoniumjodids aus, die abgesaugt und wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nach zweistündigem Trocknen im Vakuumexsikkator analysiert wurden. In heißem Wasser, Methanol, Äthanol ist die Verbindung leicht löslich, in der Kälte schwer löslich. Aus der Lösung des Sulfoniumjodids in siedendem Methanol wurde unter Abspaltung von Methyljodid reines 3,3'-Azoxyphenylmethylsulfid erhalten.

1) K. Brand und Wirsing, B. 45, 1764 (1912).

Analyse von 3,3'-Dimethyl-azoxyphenylsulfoniumjodid:

0,1212 g Substanz gaben 0,0990 g AgJ
0,1269 g Substanz gaben 0,1033 g AgJ
0,1212 g Substanz gaben 0,0988 g $BaSO_4$
0,1269 g Substanz gaben 0,1067 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2S_2J_2O$: 44,2 % J
11,2 % S

Gefunden : 44,2 % J
44,0 % J
11,2 % S
11,6 % S

C. 1. Darstellung von 3,3'-Azophenylmethylsulfid auf chemischem Wege.

Die auf dem Wasserbade siedende Lösung von 5 g 3,3'-Azoxyphenylmethylsulfid in 120 ccm Äthanol wurde mit 10 g Zinkstaub und 14 g Chlorkalzium, gelöst in wenig Wasser, versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich unter lebhaftem Aufsieden allmählich orange, wurde aber nach etwa halbstündigem Kochen wieder heller und schließlich völlig farblos. Die farblose Lösung von 3,3'-Hydrazophenylmethylsulfid wurde von dem unverbrauchten Zinkstaub und anderem abgesaugt und letzterer mit heißem Alkohol ausgewaschen. Das alkalische Filtrat wurde mit einem Überschuß an 30 %igem Wasserstoffperoxyd versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach kurzer Zeit schieden sich rotorange Flocken ab. Nach 2 Stunden war die Zersetzung des Peroxyds beendet, und die Reaktionsflüssigkeit wurde mit konzentrierter Salzsäure schwach angesäuert. Der abgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Die Rohausbeute an 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol war quantitativ. Nach dem Umkristallisieren aus siedendem Äthanol wurde das 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol in orangefarbenen Nadeln erhalten, die bei 103 bis 104° zu einer klaren roten Flüssigkeit schmolzen.

Die Lösung des 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzols in Eisessig ist schwach gelborange gefärbt, nimmt aber auf Zusatz von rauchender Salzsäure, konzentrierter Schwefelsäure oder 70 %iger Überchlorsäure satt braunviolette Farbe an, die auf Zusatz von Wasser unter Rückbildung des 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzols wieder verschwin-

det. Ebenso gibt eine Lösung von 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol in Essigsäureanhydrid und 70 %iger Überchlorsäure braunviolette Halochromie.

Analyse von 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol:

0,0778 g Substanz gaben 0,1523 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2S_2$: 23,4 % S

Gefunden: 23,4 % S.

2. 3,3'-Dimethyl-azophenylsulfoniummethylsulfat.

Die Verbindung wurde nach der für die Darstellung der isomeren p-Verbindung angegebenen Vorschrift dargestellt[1]. 1 g fein gepulvertes 3,3'-Azophenylmethylsulfid wurde in einer Porzellanschale mit 2 bis 3 g (einem Überschuß) Dimethylsulfat auf dem Wasserbade erwärmt. Bei Zugabe des Dimethylsulfates färbte sich die Azoverbindung dunkelviolett, doch verschwand die Farbe nach kurzer Zeit und es entstand eine zähe, orangefarbene Flüssigkeit. Nach dreitägigem Erwärmen löste sich eine Probe der Substanz in Wasser klar, und beim Stehen über Nacht hatten sich aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch feine Kristallnadeln abgeschieden.

Nachdem durch wiederholtes Abdampfen mit Methanol und Wasser überschüssiges Dimethylsulfat beseitigt worden war, wurde der Rückstand in wenig heißem Methanol gelöst. Aus der filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten kurze, dunkelorange Nädelchen ab, die nach dem Umkristallisieren aus heißem Äthanol bei 163° schmolzen. 3,3'-Dimethyl-azophenylsulfoniummethylsulfat ist in der Kälte leicht löslich in Wasser und merklich löslich in Eisessig. In heißem Eisessig ist es leicht löslich, in siedendem Methanol leichter löslich als in kaltem.

Analyse von
3,3'-Dimethyl-azophenylsulfonium-methylsulfat:

0,1379 g Substanz gaben 0,2450 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2S_2$ : 24,3 % S

Gefunden: 24,4 % S.

---

1) K.Brand und Wirsing, B.45, 1770 (1912).

### 3. 3,3'-Dimethyl-azophenylsulfoniumjodid[1].

Die wie eben bereitete Lösung von 3,3'-Dimethyl-azophenylsulfonium-methylsulfat wurde nach Zerstörung des unveränderten Dimethylsulfats in Wasser aufgenommen, filtriert und mit einem Überschuß an wäßriger Jodkaliumlösung versetzt. Sofort fielen feine dunkelgelbe Nädelchen aus, die abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und nur wenige Stunden im Vakuumexsikkator getrocknet wurden. Dann wurde mit Rücksicht auf die große Zersetzlichkeit sofort zur Analyse eingewogen. Bei längerem Stehen im Exsikkator, sowie beim Behandeln mit siedendem Alkohol spaltet sich das quartäre Sulfoniumjodid unter Rückbildung von 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol Methyljodid ab. Das Sulfoniumjodid schmilzt bei 100 bis 102° unter Zersetzung, es zeigt also den Fp. des 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzols.

Es ist löslich in heißem Wasser, merklich löslich in heißem Äthanol, Methanol, aber schwer löslich in der Kälte.

Analyse von 3,3'-Dimethyl-azophenylsulfoniumjodid:

0,1702 g Substanz gaben 0,1440 g AgJ
0,1702 g Substanz gaben 0,1464 g $BaSO_4$

| | | |
|---|---|---|
| Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2S_2J_2$ : | 45,55 | % J |
| | 11,5 | % S |
| Gefunden: | 45,7 | % J |
| | 11,8 | % S. |

### 4. Versuche zur Herstellung eines Doppelsalzes aus 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol mit Zinntetrachlorid.

Die Versuche wurden analog der Vorschrift für die isomere p-Verbindung ausgeführt[1].

Die aus der Lösung von 1 g 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol in 80 ccm heißem Eisessig mit etwa 5 ccm Zinntetrachlorid erhaltene Mischung zeigte in der Aufsicht dunkelgrüne, im durchfallenden Licht braunviolette Farbe und schied nach dem Erkalten und Reiben mit einem Glasstab in einem Falle schuppig braunviolette Kristalle ab. Diese konnten aber nicht zur Analyse gebracht werden, da sie schon beim Absaugen und noch mehr beim Trocknen im Exsikkator der Zersetzung anheimfielen.

1) Über die isomere p-Verbindung siehe bei: K. Brand und Wirsing, B. 45, 1770 (1912).

5. Versuche zur Herstellung eines Doppelsalzes aus Quecksilberchlorid mit 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol.

Ich verfuhr nach der für die isomere p-Verbindung angegebenen Vorschrift[1].

Zu der Lösung von 1 g 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol in 40 ccm Eisessig wurden 4 g Quecksilber-2-chlorid gegeben und die Mischung aufgekocht. Aus der dunkelviolett gefärbten Lösung fiel unverändertes Mercurichlorid aus. Ein der isomeren p-Verbindung entsprechendes Komplexsalz konnte nicht isoliert werden.
Ersatz der konzentrierten durch gasförmige Salzsäure änderte an dem Versuchsergebnis nichts.

6. Versuche zur Anlagerung von Diäthylsulfat und Äthyljodid an 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol.

a) 1 g fein gepulvertes 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol wurde mit einem Überschuß (1,5 g) frisch destilliertem Diäthylsulfat 1 ½ Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde wie üblich aufgearbeitet, aber nur unverändertes 3,3'-Di-(methalmerkapto)-azobenzol zurückgewonnen.

b) 0,5 g der Azoverbindung wurden im Reagenzglas mit 1 g Diäthylsulfat über freier Flamme erhitzt. Es wurde unverändertes 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol erhalten.

c) Die Lösung von 1 g fein gepulvertem 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol in 10 ccm Chloroform wurde mit 1,7 g Äthyljodid im Bombenrohr 3 Tage lang im Dampfbade erhitzt. Dann wurde die Bombe geöffnet und der Inhalt in ein Becherglas gespült. Beim Verdunsten des Chloroforms schieden sich orange Kristalle ab, die an ihrem bei 101 bis 102° liegenden Fp. als unverändertes 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azobenzol erkannt wurden.

## IV. 2,2'-Di-(methylmerkapto)-benzidin.

A. 1. 2,2'-Di-(methylmerkapto)-benzidinchlorhydrat[2].

Zu der siedenden Lösung von 5 g 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azoxybenzol in 120 ccm Äthanol wurden 10 g Zinkstaub und die Lösung von 14 g Chlorkalzium in wenig Wasser gegeben. Die Lösung wurde etwa ½ Stunde am Rückflußkühler

1) Siehe Anmerkung 1) auf Seite 31.
2) Vgl. K.Brand, B.42, 3468 (1909).

gekocht. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich zusehends dunklerrotorange, um sich dann allmählich wieder aufzuhellen. Nach der angegebenen Reaktionsdauer war die Lösung völlig farblos und das gesamte 3,3'-Di-(methylmerkapto)-azoxybenzol in 3,3'-Di-(methylmerkapto)-hydrazobenzol verwandelt. Die Lösung wurde schnell vom unverbrauchten Zinkstaub und anderen Verbindungen abgesaugt und letzterer mit wenig heißem Äthanol ausgewaschen. Die Lösung wurde schnell abgekühlt und unter Umschütteln langsam zu einer eisgekühlten Lösung von 50 ccm Salzsäure (erhalten aus 25 ccm konzentrierter Salzsäure und 25 ccm Wasser) gegeben. Der ausgefallene weiße, kristalline Niederschlag wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und aus viel heißem Wasser unter Zusatz von Salzsäure und Tierkohle umkristallisiert. Auf diese Weise wurde das Chlorhydrat des 2,2'-Di-(methylmerkapto)-benzidins in farblosen, stark glänzenden Blättchen erhalten. Ohne Tierkohlezusatz umkristallisiert, waren die Kristalle violett gefärbt. Die Verbindung zeigte keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzte sich bei höherer Temperatur in zunehmendem Maße und war bei 270° vollkommen verkohlt.

2,2'-Di-(methylmerkapto)-benzidinchlorhydrat ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte, wie in der Siedehitze, sehr schwer löslich. Es ist löslich in heißem Wasser.

Analyse von 2,2'-Di-(methylmerkapto)-benzidin-chlorhydrat.

0,1851 g Substanz gaben 0,1531 g AgCl
0,1187 g Substanz gaben 0,0980 g AgCl
0,1187 g Substanz gaben 0,1608 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{18}N_2S_2Cl_2$: 20,3 % Cl
18,3 % S
Gefunden: 20,5 % Cl
20,4 % Cl
18,6 % S .

2. 2,2'-Di-(methylmerkapto)-benzidin[1].

Eine Lösung des 2,2'-Di(methylmerkapto)-benzidin-chlorhydrates in viel heißem Wasser wurde mit einem Überschuß verdünnter Natronlauge versetzt. Es fiel ein weißer, kristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Das getrocknete 2,2'-Di-(methylmerkapto)-benzidin bildete aus heißem Benzol umkristalli-

1) Siehe Anmerkung 2) auf Seite 32.

siert dunkelviolette Kriställchen. Aus heißem Pyridin wurde es durch Wasser in Form von weißen, mikroskopisch kleinen Nadeln gefällt, die bei 207 bis 208° schmolzen.

2,2-'Di-(methylmerkapto)-benzidin löst sich bei Siedehitze leicht in Pyridin, Aceton, Essigester, Äthanol. In kalten Lösungsmitteln ist es nur schwer löslich. Es ist löslich in heißem Benzol.

Analyse von 2,2'-Di-(methylmerkapto)-benzidin.

0,1810 g Substanz gaben 0,3048 g $BaSO_4$

4,914 mg Substanz gaben 8,200 mg $BaSO_4$

4,548 mg Substanz gaben 7,520 mg $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2S_2$ : 23,2 % S

Gefunden: 23,1 % S
22,9 % S
22,7 % S.

3. 2,2'-Di-(methylmerkapto)-diacetyl-benzidin.

0,5 g 2,2'-Di-(methylmerkapto)-benzidin wurden mit einem Überschuß (1 g) Essigsäureanhydrid übergossen und das Gemisch, das sich stark erwärmte, einige Zeit zum Sieden erhitzt. Es bildete sich eine violette Lösung, aus der sich beim Erkalten ein fester Kristallbrei abschied. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit wäßriger Sodalösung ausgewaschen und aus heißem Pyridin umkristallisiert. 2,2'-Di-(methylmerkapto)-diacetyl-benzidin kristallisierte in schwach violetten Blättchen, die bei 235 bis 236° schmolzen.

2,2'-Di-(methylmerkapto)-diacetyl-benzidin ist bei Siedehitze leicht löslich in Pyridin, Eisessig, Aceton, Essigester, löslich in Äthanol, Methanol, Benzol, schwer löslich in Petroläther. In der Kälte ist es weniger gut löslich.

Analyse von 2,2'-Di-(methylmerkapto)-diacetyl-benzidin:

0,1058 g Substanz gaben 0,1534 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2S_2$ : 17,8 % S

Gefunden: 17,6 % S.

4. 2,2'-Di-(methylmerkapto)-dibenzoyl-benzidin.

0,5 g 2,2'-Di-(methylmerkapto)-benzidin wurden in 5 ccm Pyridin gelöst und unter Umschütteln tropfenweise mit

einem Überschuß (etwa 1,5 g) Benzoylchlorid versetzt. Die Reaktionsmischung nahm zunächst hellrote Farbe an. Nach wenigen Minuten verschwand die Farbe und der Boden des Reaktionsgefäßes bedeckte sich mit einem gelblichen Kristallbrei, der abgesaugt und zuerst mit Wasser, dann mit Sodalösung und zum Schluß wieder mit Wasser gewaschen wurde. Aus heißem Pyridin kristallisierte das 2,2'-Di-(methylmerkapto)-dibenzoyl-benzidin in schwach gelblichen feinen Kristallen, die bei 273 bis 274° schmolzen.

Es ist leicht löslich in siedendem Aceton, Essigester, Pyridin, merklich löslich in siedendem Äthanol, Benzol, Chloroform, löslich in kaltem Aceton, Eisessig, Essigester, merklich löslich in Chloroform und schwer in kaltem Äthanol und Benzol.

Analyse von 2,2'-Di-(methylmerkapto)-dibenzoyl-benzidin:

0,1028 g Substanz gaben 0,1015 g $BaSO_4$

0,1058 g Substanz gaben 0,1030 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2O_2S_2$: 13,2 % S

Gefunden: 13,6 % S
13,4 % S.

## V. 3-Aminophenyl-methylsulfid und 3-Methylmerkapto-azobenzol.

### A. 1. Darstellung von 3-Aminophenylmethylsulfid[1].

3-Nitrophenylmethylsulfid wurde nach der Vorschrift von Brand und Stallmann[2] reduziert. Die Reduktion wurde in einem Rundkolben vorgenommen, auf dem mit einem gut passenden Korken ein Anschützrohr aufgesetzt war. Der senkrechte Schenkel diente zur Aufnahme des in einer Wasserdichtung laufenden Rührers, der seitliche Schenkel zur Aufnahme des Rückflußkühlers. Die Reduktion, die im allgemeinen etwa 2 Stunden dauerte, wurde auf dem siedenden Wasserbade vorgenommen. Der Kolben wurde zunächst mit einer Lösung von 50 g 3-Nitrophenylmethylsulfid in 100 ccm Äthanol und mit einer Lösung von 4 bis 6 g Kupferchlorid in 100 ccm Wasser beschickt. Hierzu wurden im Verlaufe der Reaktion in kleinen Anteilen 80 g Eisenpulver und 150 ccm konzentrierte Salzsäure gegeben, wobei

1) Zincke und Miller, B.46,779 (1913), E.Brück, Diss.Gießen (1929).
2) Brand und Stallmann, J.pr. 107, 372 (1924).

der Rührer in dauernder Bewegung war. Das im Verlaufe von etwa 8 Stunden erhaltene Destillat wurde ausgeäthert. Der mit getrocknetem Natriumsulfat behandelte und dann filtrierte Ätherauszug hinterließ nach Abdestillieren des Äthers das 3-Aminophenylmethylsulfid in fast quantitativer Ausbeute als nahezu farbloses Öl, das zur weiteren Reinigung im Vakuum destilliert wurde. Entsprechend den Angaben von Zincke und Miller bzw. E.Brück[1] kochte es unter 15 mm bei 161 bis 163°.

$$d_4^{20} = 1,1464$$

$$n_D = 1,64503 \qquad M_D = 44,02$$
$$n_C = 1,63700 \qquad M_C = 43,58$$
$$n_F = 1,66646 \qquad M_F = 45,16 .$$

2. 3-Methylmerkapto-azobenzol[2].

2 g 3-Aminophenylmethylsulfid in 5 ccm Eisessig wurden mit der Lösung von 1,5 g Nitrosobenzol in 20ccm Äthanol versetzt. Nach tagelangem Erhitzen auf dem siedendem Wasserbade hatte die Lösung im durchfallenden Licht dunkelorange Farbe angenommen. Dann wurde abgekühlt und mit 10 ccm Wasser versetzt. Das aus der tiefblauen Lösung ausfallende dunkle Öl wurde nach mehreren Tagen fest. Es wurde von der Flüssigkeit abgetrennt und auf einem Tonteller abgepreßt. Die so erhaltenen gelb-braunen Schuppen lieferten beim Umkristallisieren aus heißem Äthanol das 3-Methylmerkaptoazobenzol in orangen Kristallnadeln, die nach dem Absaugen und Trocknen bei 46° schmolzen. Aus der Mutterlauge wurde mit wenig kaltem Wasser eine weitere Menge der Azoverbindung gefällt.

3-Methylmerkaptoazobenzol löst sich leicht in Methanol, Äthanol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, aber sehr wenig in Wasser. Eine Probe der Verbindung zeigte in Eisessiglösung mit konzentrierter (70 %) Überchlorsäure violettstichig-rote Färbung, die auf Wasserzusatz wieder verschwand. Die Ausbeute betrug 0,5 g.

Analyse von 3-Methylmerkapto-azobenzol:

5,930 mg Substanz gaben 5,960 mg $BaSO_4$

4,332 mg Substanz gaben 4,440 mg $BaSO_4$

1) Siehe Anmerkung 1) auf Seite 35.
2) Baeyer, B.7, 1638 (1874), Gattermann, Praxis des organischen Chemikers (1928).

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2S$ : 14,0 % S

Gefunden: 13,8 % S
14,1 % S.

## VI. Versuche zur Darstellung von 3-Methylmerkapto- und 3,3'-Di-(methylmerkapto)-triphenylkarbinol.

### A. 1. 3-Bromphenylmethylsulfid[1].

8 g 3-Aminophenylmethylsulfid wurden unter Rühren in einer Mischung von 400 ccm Wasser und 20 g konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Die klare Lösung schied bei Eiskühlung das schwefelsaure 3-Aminophenylmethylsulfid in feinen Nadeln ab. Das Sulfat wurde mit einer Lösung von 4,5 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser in üblicher Weise diazotiert. Die orangefarbene Diazoniumlösung wurde allmählich in eine auf 60 bis 70° erwärmte Aufschlämmung von Kupfer-1-bromid (erhalten aus 25 g Kupfersulfat) und 15 g Bromkalium einfließen lassen. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde die Reaktionsflüssigkeit mit etwa 100 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert.

Das übergehende braune Öl wurde nach dem Aufnehmen in Äther mit verdünnter Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Chlorkalzium, im Vakuum überdestilliert. 3-Bromphenylmethylsulfid bildet ein schwach bräunliches, stark lichtbrechendes Öl, das unter 14 mm bei 121° kocht, während E. Brück[1] den Kp. unter 14 mm bei 110-116° fand. Die Ausbeute betrug 41 %.

$$d_4^{20} = 1{,}5094$$

$n_D = 1{,}62403$ $M_D = 47{,}51$

$n_C = 1{,}61698$ $M_C = 47{,}06$

$n_F = 1{,}64248$ $M_F = 48{,}62$

### B. Versuche zur Darstellung von 3-Methylmerkaptotriphenylkarbinol[2].

#### 1. Aus 3-Jodphenylmethylsulfid.

1 g mit Jod aktivierte Magnesiumspäne wurden mit wenigen

1) Zincke u. Miller, B. 46, I, 783 (1913). E. Brück, Diss. Gießen (1929).
2) Brand u. Stallmann, B. 54, 1578 (1921). E. Brück, Diss. Gießen (1929).

Tropfen reinem Äthylbromid und etwas absolutem Äther angeätzt, die Flüssigkeit abgegossen und mit etwas absolutem Äther nachgewaschen. Sofort danach wurde das Magnesium mit 10 g 3-Jodphenylmethylsulfid in 20 ccm absolutem Äther übergossen. Die Mischung wurde im Bedarfsfalle durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade in Reaktion gebracht und diese durch Kühlen mit kaltem Wasser oder gelindes Erwärmen so geleitet, daß nach etwa drei Stunden das Magnesium bis auf einen geringen Rest verschwunden war. Zu der abgekühlten Lösung wurde unter Eiskühlung und Umschütteln eine Lösung von 7 g Benzophenon in 20 ccm absolutem Äther zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Kühlung stehen gelassen, dann etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, abgekühlt und nun erst mit Eis, hiernach unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Dann wurde Wasserdampf durch die Reaktionsmischung geblasen, wobei Äther, ein farbloses stark riechendes Öl, und zuletzt Benzophenon übergingen. Im Destillationskolben verblieb ein gelbes Harz, das von der übrigen Flüssigkeit abgetrennt und mit Äther aufgenommen wurde. Der Äther wurde mit Sodalösung und verdünnter Schwefelsäure gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtrieren und Verdampfen des Äthers verblieb eine durchsichtige gelbe Masse, die trotz wochenlangen Bemühens nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Bei der Destillation im H.V. wurde unter 1 bis 4 mm bei 210 bis 230° ein hellgelbes, durchscheinendes übelriechendes Harz erhalten, das im Kältebad an einigen Stellen mit Kriställchen durchsetzt war, aber beim Umlösen keine Kristalle lieferte.

Die bei der Destillation erhaltene Masse wurde mit Zink und Eisessig gekocht, wobei farblose Kristallnadeln erhalten wurden, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol bei 179 bis 181° schmolzen, deren Natur aus Mangel an Substanz aber nicht ermittelt werden konnte. Die bei der Grignard-Reaktion aus 3-Jodphenylmethylsulfid und Benzophenon erhaltene Verbindung löste sich mit gelbstichig grüner Farbe in Eisessig-Überchlorsäure, die Färbung verschwand auf Zusatz von Wasser.

2. Aus 3-Bromphenylmethylsulfid.

Der Versuch wurde in der eben beschriebenen Weise wiederholt, nur wurde an Stelle des 3-Jodphenylmethylsul-

fids 8 g 3-Bromphenylmethylsulfid in Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung geschah wie oben beschrieben, nur unterblieb die Destillation im H.V. Mit Zink und Eisessig konnte in diesem Falle aus dem hellgelben, öligen Reaktionsprodukt eine feste Verbindung nicht erhalten werden. Aber auch in diesem Falle zeigte das Produkt der Einwirkung von 3-Methylmerkaptophenylmagnesiumbromid auf Benzophenon mit Eisessig-Überchlorsäure satt grüngelbe Halochromie.

### 3. Versuche zur Darstellung von 3-Methylmerkaptotriphenylmethylchlorids.

Das aus 8 g 3-Bromphenylmethylsulfid und 7 g Benzophenon wie vorher erhaltene harzige Produkt wurde in 20 ccm Grignardäther gelöst und mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach längerem Einleiten färbte sich die anfangs hellgelbe Ätherlösung dunkler und bei längerem Stehen war der Boden des Einleitungsgefäßes mit einer grünen dünnen Wasserschicht bedeckt. Eine Kristallabscheidung konnte nicht beobachtet werden.

## C. Versuche zur Darstellung von 3,3'-Di-(methylmerkapto)-triphenylkarbinol[1].

### 1. Aus 3-Jodphenylmethylsulfid.

1 g Magnesiumspäne wurde wie vorher beschrieben angeätzt und mit 10 g 3-Jodphenylmethylsulfid und 20 ccm absolutem Äther übergossen. Die einsetzende Reaktion war in etwa 3 Stunden beendet, das Magnesium bis auf wenige Flitter gelöst. Die erhaltene Grignardlösung wurde unter Eiskühlung und Umschütteln mit der Lösung von 3 g Benzoesäure-Äthylester in 20 ccm absolutem Äther tropfenweise versetzt. Es bildete sich im Reaktionsgefäß eine dunkle zähe Masse, die über Nacht unter Eiskühlung stehen blieb. Dann wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, und die Reaktionsmasse nach vorheriger Eiskühlung zuerst mit Eis, dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Bei der anschließenden Wasserdampfdestillation gingen zuerst der Äther, dann unveränderter Benzoesäureäthylester und einige Tropfen eines braunen Öles über. Im Kolben blieb ein braunes, zähes Harz, das in Äther aufgenommen wurde. Der Ätherauszug wurde mit Sodalösung und verdünnter Schwefelsäure gewaschen und der

1) E. Brück, Diss. Gießen (1929); vgl. Brand und Stallmann, B. 54, 1578 (1921).

Äther nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat verdampft. Es verblieb ein goldgelbes Harz, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Bei einem Versuche wurde das erhaltene Harz im H.V. destilliert, wobei ein gelbes Harz überging (unter 1 bis 4 mm, bei 200 bis 230°), das aber ebenfalls nicht kristallisiert war.

Auch beim Kochen der Substanz mit Zink und Eisessig wurde keine feste Verbindung erhalten. Eine Probe des ursprünglich erhaltenen Harzes löste sich mit sattgrüner, gelbstichiger Farbe in Eisessig-70%iger Überchlorsäure. Die Farbe verschwand bei Zusatz von Wasser.

2. Aus 3-Bromphenylmethylsulfid.

Die Versuche wurden wie eben beschrieben ausgeführt, nur wurden statt 3-Jod-phenylmethylsulfid 8 g 3-Bromphenylmethylsulfid angewandt. Die Aufarbeitung geschah wie eben beschrieben, nur unterblieb die H.V.-Destillation. Das erhaltene Harz konnte nicht in kristallisierte Form übergeführt werden. Auch hier konnte beim Kochen mit Zink und Eisessig eine feste Verbindung nicht erhalten werden.

---

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr.K. B r a n d , sage ich für die reichen Lehren und Anregungen, die ich von ihm empfangen durfte und für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit ergebenen Dank.

---

# Lebenslauf.

Ich wurde am 24.Mai 1908 zu Gießen als Sohn des Schlossermeisters Hermann Leyerzapf geboren.

Von Ostern 1914 bis Ostern 1917 besuchte ich die Stadt – knabenschule zu Gießen, von Ostern 1917 bis Ostern 1923 die Oberrealschule zu Gießen, von Ostern 1923 bis Herbst 1923 die Sachsenhäuser Oberrealschule zu Frankfurt am Main/Süd. Im Herbst 1923 trat ich in die Oberrealschule zu Gießen ein, wo ich am 3.März 1926 die Reifeprüfung bestand.

Im Sommersemester 1926 wurde ich an der Universität Gießen als Studierender der Chemie und Landwirtschaft eingetragen. Vom Sommersemester 1927 ab wandte ich mich ausschließlich dem Studium der Chemie zu.

Am 10.I.1929 bestand ich die erste Verbandsprüfung für Chemiker, am 14.Mai 1930 die zweite Verbandsprüfung.

Seit Sommersemester 1930 bin ich an der Universität Marburg als Studierender der Chemie und Nahrungsmittelchemie eingeschrieben und legte am 4.Dezember 1930 die Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker ab.

Seit Sommersemester 1930 war ich im pharmazeutisch-chemischen Institut mit vorliegender Arbeit beschäftigt.

Im Sommersemester 1932 und im Wintersemester 1933/34 war ich Hilfsassistent am Pharmakognostischen Institut der Universität Marburg. Seit 1.II.1934 bin ich im Laboratorium der Hiag-Verein, Holzverkohlungsindustrie G.m.b.H, Frankfurt am Main als Chemiker tätig.

Meine akademischen Lehrer waren:

In Gießen:

Behaghel, Brand, Elbs †, Gisevius, Harrassowitz, Hock, König, Küster, Lehmann, Meigen †, Panzer, Roller, Schaum, Stintzing.

In Marburg:

Baur, Brand, Claussen, Eimer, Flöszner, Gessner, Grüneisen, Jakobsohn †, Johannisson, Nordhausen, Gräfin Stenbock.